

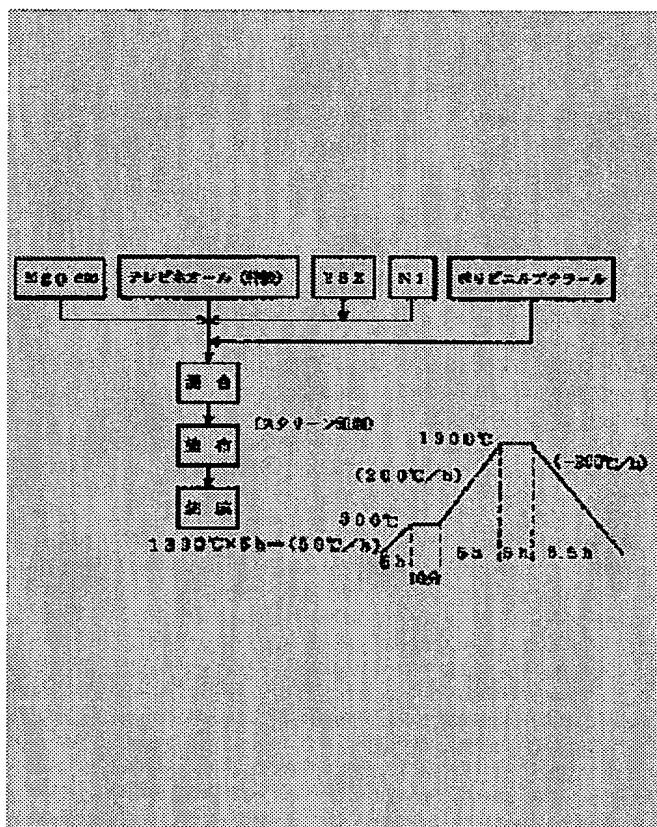
FUEL ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

Patent number: JP9274921
Publication date: 1997-10-21
Inventor: NAGATA MASAKATSU; IWAZAWA TSUTOMU; ONO MIKIYUKI; NAKAJIMA TAKENORI; YAMAOKA SATORU
Applicant: FUJIKURA LTD
Classification:
- international: H01M4/86; H01M4/90; H01M8/02; H01M8/12
- european:
Application number: JP19960106287 19960403
Priority number(s):

Abstract of JP9274921

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep the characteristics of the fuel electrode in a good condition for a solid electrolyte fuel cell for a long time.

SOLUTION: This fuel electrode comprises a fuel electrode and an air electrode with solid electrolyte therebetween of primarily zirconia. And more than one kind among MgO, CaO, SrO, Y₂O₃, La₂O₃, Sc₂O₃, Al₂O₃, or tungsten powder or titanium powder is added to the material powder including at least nickel or nickel oxide, to make the base material for the film to be formed on the surface of solid electrolyte. Since high melting point powder is included in a condition of high dispersion, the sintering and coagulation of nickel is suppressed or prevented to keep the characteristics as the fuel cell electrode in a good condition for a long time.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-274921

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------|--------|
| H 0 1 M | 4/86 | | H 0 1 M | 4/86 U |
| | 4/90 | | | 4/90 X |
| | 8/02 | | | 8/02 K |
| | 8/12 | | | 8/12 |

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-106287

(22)出願日 平成8年(1996)4月3日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 永田 雅克

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 岩澤 力

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 小野 幹幸

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(74)代理人 弁理士 渡辺 丈夫

最終頁に続く

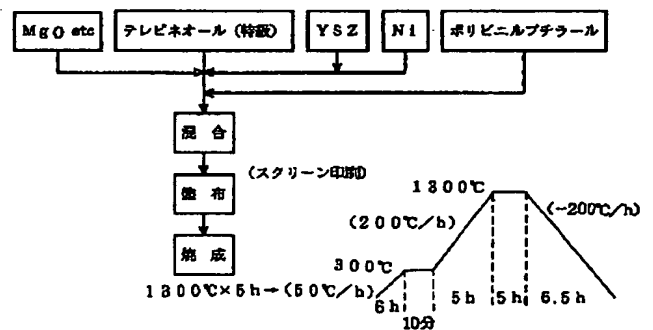
(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料電極

(57)【要約】

【課題】 固体電解質型燃料電池の燃料電極の特性を長期に亘って良好に維持する。

【解決手段】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極であって、少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを含む材料粉末に、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Al_2O_3 のいずれか一種以上もしくはタングステン粉末もしくはチタン粒子を添加し、これを原料として固体電解質の表面に薄膜に形成した燃料電極。高融点の粉末を高分散状態に含有していることにより、ニッケルの焼結・凝集が抑制もしくは防止されて、燃料電極としての特性が長期に亘って良好に維持される。

スラリー法



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、

少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを含む材料粉末に、下記の酸化物のうちのいずれか一種以上を添加してなる混合粉末材料によって、前記固体電解質の表面に多孔構造の膜状に構成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

酸化物： MgO 、 CaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Al_2O_3

【請求項2】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、

少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを含む材料粉末にチタンもしくはタングステンを添加した微粒子材料を前記固体電解質の表面に付着させ、多孔構造の膜状に構成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項3】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、

チタン粒子もしくはタングステン粒子を主体とする核の外周に、少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを含む外層を設けた微粒子材料を前記固体電解質の表面に付着させ、多孔構造の膜状に構成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、酸素イオン透過性のある固体電解質を介して酸化・還元反応を生じさせて起電力を得る固体電解質型燃料電池に関し、特にその燃料電極を形成するための材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の燃料電池は、図6に模式的に示すように、薄膜状の固体電解質1を挟んだ両側に、多孔質膜である燃料電極2と空気電極3とを形成したものであり、燃料電極2側を流れる燃料ガス（例えば水素ガス）と空気電極3側を流れる酸素を含む気体（例えば空気）中の酸素とが、固体電解質1を介して電気化学的に反応することにより、各電極2、3を介して起電力を得ることができる。

【0003】 すなわち空気は空気電極3の内部を固体電解質1の表面にまで拡散し、その空気に含まれる酸素がイオン化して固体電解質1の内部を酸素イオンの濃度差に起因して、燃料電極2側に移動する。また燃料電極2側では、水素ガスが燃料電極2の内部を固体電解質1の表面にまで拡散し、ここで固体電解質1を通して移動してきた酸素と反応する。このような水素と酸素との電気化学的な反応により生じる起電力が各電極2、3を介し

て外部に取り出される。

【0004】 上記の反応は、固体電解質1の活性度が優れる1000℃程度の高温度で行われるので、固体電解質1としては、酸素イオン透過性に優れることは勿論、高温安定性に優れ、かつ導電性がないなどの特性が要求される。そのため、従来、一般には、イットリアやカルシアで安定化したジルコニア（YSZあるいはCSZ）が固体電解質として使用されている。

【0005】 また、空気電極3は、強い酸化性雰囲気に置かれるから、電子伝導度および酸素イオン伝導度が高くかつ分極を生じにくいこと、あるいは固体電解質1との熱膨張率の差が小さいことなどのほかに、耐酸化性に優れていることが要求される。そこで従来では、酸素電極3をペロブスカイト型ランタン系複合酸化物によって形成している。

【0006】 さらに、燃料電極2は、起電力を外部に取り出すための電極であるから、電子伝導度が高くかつ分極を生じにくいことのほかに、高温の還元雰囲気中に曝されるから、高温での安定性が要求され、また固体電解質1との間の熱応力やこれに起因する剥離を防止するために、熱膨張率が固体電解質1の熱膨張率に近いことが望まれる。そこで、これらの諸要求を満たすために、現在、ニッケル（Ni）や酸化ニッケル（NiO）のサーメットや、重量割合にして4：6～6：4のNi/YSZやNiO/YSZのサーメットを燃料電極として採用している。ここで、NiOは高温の還元雰囲気中に曝されてNiになることにより、導電性を有するようになっていく。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような固体電解質型燃料電池を長時間高温状態で使用していると、燃料電極2に焼結（シンタリング）が進行することにより、Ni（融点約1455℃）が凝集してしまう。この結果、この燃料電極の多孔質構造が次第に崩壊して、この燃料電極2の燃料ガス透過性が低下するとともに、この燃料電極2の電子伝導性が低下して電極としての活性が失われるようになってしまい、その上、この燃料電極2の分極抵抗が増大するという様々な問題がある。そこで最近では、固体電解質型燃料電池の燃料電極として求められる条件をより満足させることができる燃料電極の開発が望まれている。

【0008】 この発明は、上記の要望に応えるべくなされたものであって、固体電解質型燃料電池の燃料電極の特性を向上させることを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段およびその作用】 請求項1に記載した発明は、上記の目的を達成するために、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極であって、少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを含む材

料粉末に、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Al_2O_3 のうちのいずれか一種以上の酸化物を添加してなる混合粉末材料によって、前記固体電解質の表面に多孔構造の膜状に構成したことを特徴とするものである。

【0010】また請求項2に記載した発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極であって、少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを含む材料粉末にチタンもしくはタングステンを添加した微粒子材料を前記固体電解質の表面に付着させ、多孔構造の膜状に構成したことを特徴とするものである。

【0011】さらに請求項3に記載した発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極であって、チタン粒子もしくはタングステン粒子を主体とする核の外周に、少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを含む外層を設けた微粒子材料を前記固体電解質の表面に付着させ、多孔構造の膜状に構成したことを特徴とするものである。

【0012】したがって、請求項1に記載した発明によれば、添加される上記の酸化物(MO 系もしくは M_2O_3 系)の融点が高いため($2000^{\circ}C$ 以上)、これが混入された燃料電極の焼結の進行が抑制されて、燃料電極においてニッケル粒子の凝集が防止される。

【0013】また、請求項2に記載した発明によれば、まずチタンの線膨張率($8.41 \times 10^{-6}/K$)は、ニッケルの線膨張率($13.3 \times 10^{-6}/K$)より小さく、安定化ジルコニアの膨張率に近いので、膨張率の整合性は高められる。また、チタンの融点は約 $1680^{\circ}C$ であるため、燃料電極の焼結の進行が抑制され、ニッケル粒子の凝集することを防止する。さらに、チタンの比抵抗($4.20 \times 10^{-8} \Omega m$)は、ニッケルの比抵抗($6.84 \times 10^{-8} \Omega m$)より小さく、燃料電極中に導電性物質の割合が増加することにより、燃料電極の導電性が向上する。同様にタングステンの線膨張率($4.60 \times 10^{-6}/K$)は、ニッケルの線膨張率より安定化ジルコニアの膨張率に近いので、膨張率の整合性は、従来の燃料電極すなわちニッケルもしくは酸化ニッケルと安定化ジルコニアとのサーメットによる電極に比べて高められる。また、タングステンは融点が高いため(約 $3410^{\circ}C$)、これが混入された燃料電極の焼結の進行が抑制されて、燃料電極においてニッケル粒子の凝集することを防止する。さらに、タングステンの比抵抗は $5.65 \times 10^{-8} \Omega m$ であり、タングステンが混入された燃料電極は導電性が向上する。

【0014】また、請求項3に記載した発明によれば、チタンもしくはタングステンの表面に少なくともニッケルもしくは酸化ニッケルを配してあるため、チタンとニッケルもしくは酸化ニッケルとの間の膨張率の差、およ

びタングステンと安定化ジルコニアとの間の膨張率の差は、従来の燃料電極における膨張率の差すなわちニッケルもしくは酸化ニッケルと安定化ジルコニアとの間の膨張率の差より小さくなり、さらに固体電解質(安定化ジルコニア)の表面に燃料電極を形成する際には、安定化ジルコニア同士が結合することによって燃料電極が固体電解質に一体化され、膨張率の整合性がより向上する。

【0015】

【発明の実施の形態】つぎに、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。この発明で対象とする燃料電極2は図6に示す一般的な固体電解質型燃料電池の燃料電極と同様に、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)やカルシア安定化ジルコニア(CSZ)からなる固体電解質層(膜)の表面に多孔構造の薄膜状に形成される。その組成は、電極としての電動性を良好に維持し、かつ固体電解質との熱膨張率の点での整合性を保つためにニッケル(Ni)とジルコニア(YSZ もしくは CSZ)とを主体としており、これらのサーメットが使用されている。なお、原料として Ni に替えて酸化ニッケル(NiO)を使用でき、これは燃料電池の運転中に還元されて Ni となり、電極の電導度を良好にする。さらにこの発明では、これらに加えて適当量の金属酸化物が添加されている。これは、高温状態に長期間曝されることによる Ni のシンタリング(焼結)を防止するためであり、この酸化物の例として、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Al_2O_3 があり、これらのうちの少なくともいずれか一種が微粉末として高分散状態に添加されている。

【0016】この金属酸化物を含有する燃料電極は、種々の方法で形成することができ、その例を示せば以下のとおりである。

【0017】先ずスラリー法について図1を参照して説明すると、粉末材料として、 YSZ 粉末と Ni 粉末と上記の金属酸化物粉末との混合材料を用意する。その配合割合は、一例として、 YSZ 粉末: $50wt\%$ 、 Ni 粉末: $49wt\%$ 、金属酸化物粉末: $1wt\%$ とし、これに溶媒および助剤としてテレピネオール(特級)とポリピニルブチラールとを加える。このように調整した材料を攪拌・混合してスラリーとし、これを固体電解質の表面にスクリーン印刷(塗布)して所定の厚さに形成する。ついで不活性ガス雰囲気中で加熱して乾燥および脱脂を行うとともに、さらに高温に加熱して多孔質の燃料電極とする。その場合の加熱・冷却プロフィールを図1に併せて掲載してあり、一例として、昇温率 $50^{\circ}C/h$ で6時間加熱して $300^{\circ}C$ まで温度を上げ、10分間、その温度に維持した後、 $200^{\circ}C/h$ の昇温率で5時間加熱して $1200^{\circ}C$ まで温度を上げ、5時間、その温度に維持した後に、 $200^{\circ}C$ の冷却率で常温まで冷却する。

【0018】また溶射法について図2を参照して説明すると、それぞれ粒径を約 $40 \mu m$ に調整した YSZ 粉末

と、NiもしくはNiO粉末と、前記金属酸化物のいずれか一種の粉末とを、それぞれ50wt%、49wt%、1wt%の割合で配合し、これを充分攪拌・混合した後にプラズマ溶射あるいはアーク溶射もしくはフレイム溶射などの適宜の方法で固体電解質の表面に溶射して多孔質の薄膜状電極とする。

【0019】さらにスラリー法と電気化学蒸着法(EVD法)とを組み合わせた方法について図3を参照して説明すると、NiもしくはNiO粉末98wt%と上記のいずれかの金属酸化物2wt%とを、テレビネオール(特級)とポリビニルブチラールとを溶媒および助剤として攪拌・混合し、得られたスラリーを固体電解質の表面に塗布し、不活性ガス雰囲気中で仮焼成を行い、その表面にYSZをEVD法により付着させる。この塗布および仮焼成ならびにEVD法を繰り返し行って所定厚さの電極を形成する。

【0020】つぎにこの発明の効果を確認するために行った実験での測定結果を記す。先ず比較例としてNiとYSZとのサーメットからなる厚さ100 μ mの電極を固体電解質の表面に形成したものを用意し、その高温状態でのNiのシンタリングの進行状態を判定するために1000 $^{\circ}$ Cの雰囲気中に500時間放置した場合の電気的抵抗値の増大率を測定した。一方、本発明例として、NiとYSZとの混合粉末に前述した金属酸化物を添加した材料粉末を用いて固体電解質の表面に電極を形成し、その電極について上記の比較例と同様にして電気的抵抗値の増大率を測定した。測定結果を図4に示してある。

【0021】この図4に示す測定結果から明らかなように、この発明による燃料電極は、高温雰囲気での電気抵抗の増大が殆どなく、このことからNiの焼結・凝集の進行が抑制され、燃料電極としての特性の劣化が少なくなることが認められた。これは、融点の高い物質が混合されていることによるものと考えられる。

【0022】この発明の他の実施例をつぎに説明する。上記の実施例では、NiもしくはNiOの粉末とYSZの粉末とからなる混合粉末、あるいはNiもしくはNiO粉末に、金属酸化物を少量添加することとしたが、この金属酸化物に替えてチタン(Ti)を添加し、これを原料として燃料電極を形成することができる。このチタンは粒径が数 μ m~数十 μ mの微粉末として添加する以外に、図5に示すように、チタン微粒子10の表面にNiおよび/またはYSZの微粉末からなる外層11を形成した状態で添加され、高分散状態で燃料電極の中に分布される。またその配合割合は、1wt%~10wt%程度が適当である。さらにチタンを添加した場合の電極の形成方法としては前述したスラリー法、溶射法、スラリー法とEVD法との組み合わせのいずれかを採用できる。

【0023】チタンを高分散状態に配合した燃料電極について上述した実験例と同様にして高温雰囲気での電気抵抗の増大率を測定したところ、上記の実施例とほぼ同

様に1%程度の増大率にとどまり、Niの焼結やそれに起因する特性の低下などが抑制されることが認められた。またチタンを添加した燃料電極は、チタンとNiとの接合およびチタンとYSZとの接合およびYSZ同士の接合によって形成されるため、膨張率の整合性が向上することにより、熱負荷による燃料電極の剥離現象等が防止されるとともに導電率も向上する。

【0024】つぎに、この発明のさらに他の実施例を説明する。上記の実施例では、NiもしくはNiOの粉末とYSZの粉末とからなる混合粉末、あるいはNiもしくはNiO粉末に、タングステン(W)を添加し、これを原料として燃料電極を形成することもできる。このタングstenは粒径が数 μ m~数十 μ mの微粉末として添加する以外に、図5に示すように、タングsten微粒子10の表面にNiおよび/またはYSZの微粉末からなる外層11を形成した状態で添加され、高分散状態で燃料電極の中に分布される。またその配合割合は、1wt%~10wt%程度が適当である。さらにタングstenを添加した場合の電極の形成方法としては前述したスラリー法、溶射法、スラリー法とEVD法との組み合わせのいずれかを採用できる。

【0025】タングstenを高分散状態に配合した燃料電極について上述した実施例と同様にして高温雰囲気での電気抵抗の増大率を測定したところ、上記の実施例とほぼ同様に1%程度の増大率にとどまり、Niの焼結やそれに起因する特性の低下などが抑制されることが認められた。またタングstenを添加した燃料電極は、タングstenとNiとの接合およびタングstenとYSZとの接合およびYSZ同士の接合によって形成されるため、膨張率の整合性が向上することにより、熱負荷による燃料電極の剥離現象等が防止されるとともに導電率も向上する。

【0026】なお、上記の実施例では、金属酸化物の一種あるいはタングstenもしくはチタンを、Niを含む粉末材料に添加することとしたが、二種類以上の金属酸化物もしくはこれらとタングstenさらにこれらにチタンとを添加することとしても同様の効果を得ることができる。

【0027】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明による燃料電極によれば、金属酸化物(MO系もしくはM₂O₃系)の融点が高いため、燃料電極に含まれるニッケルの焼結・凝集が抑制もしくは防止され、その結果、電極の活性が維持されて燃料電極の寿命特性が向上し、ひいては固体電解質型燃料電池の発電能力を長期間に亘って良好に維持することができる。

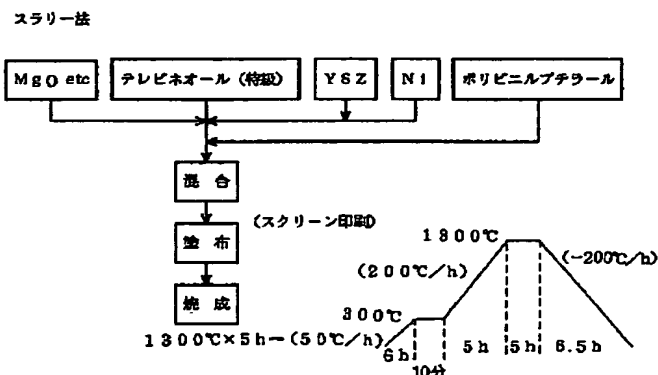
【0028】また、タングstenもしくはチタンを添加した構成では、タングstenおよびチタンの融点が高いため、金属酸化物を添加した場合と同様に、電極の活性が維持されて燃料電極の寿命特性が向上する。さらに、

燃料電極の膨張率の整合性を向上させることができるため、クラックおよび電極の剥離現象の発生などを防止することができる。そのうえ、燃料電極中に導電性物質の割合が増加することにより、燃料電極の導電性が向上する。

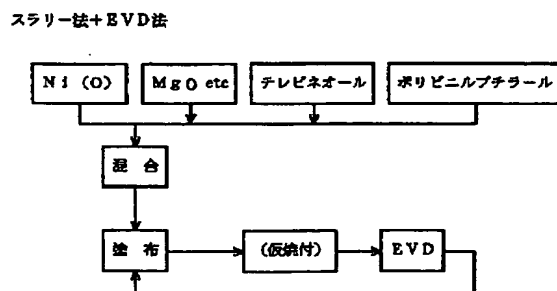
【0029】さらにタングステン粒子もしくはチタン粒子の外周に少なくともニッケルを含む外層を形成し、これを高分散状態にして配合した構成では、タングステンもしくはチタンとニッケル（もしくは酸化ニッケル）の接合およびタングステンもしくはチタンと安定化ジルコニアの接合および安定化ジルコニア同士の接合によって形成されるため、膨張率の整合性をより向上することができるため、熱負荷による燃料電極のクラックおよび電極の剥離現象の発生などを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図3】



【図1】この発明にかかる燃料電極の形成方法の一例としてのスラリー法による工程図である。

【図2】同溶射法による工程図である。

【図3】同スラリー法とEVD法を複合した方法による工程図である。

【図4】本発明例と比較例との高温雰囲気での電気抵抗の増大率の測定結果を示す図表である。

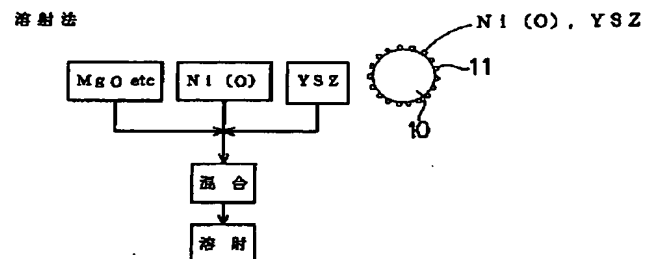
【図5】タングステン粒子もしくはチタン粒子の外周にニッケルを含む外層を形成した添加粒子を拡大して模式的に示す断面図である。

【図6】固体電解質型燃料電池の原理的な構造を示す模式的な部分断面図である。

【符号の説明】

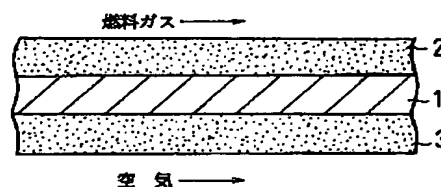
1…固体電解質、2…燃料電極、10…タングステンもしくはチタンの粒子、11…外層。

【図2】



【図5】

【図6】



【図 4】

| 酸化物 | 抵抗値の増大率 | 判定 | 備 考 |
|--------------------------------|---------|----|------|
| な し | 1.5% | 不良 | 比較例 |
| MgO | 1.2% | 良 | 本発明例 |
| CaO | 1.3% | 良 | 本発明例 |
| SrO | 1.4% | 良 | 本発明例 |
| Y ₂ O ₃ | 1.4% | 良 | 本発明例 |
| La ₂ O ₃ | 1.4% | 良 | 本発明例 |
| Sc ₂ O ₃ | 1.4% | 良 | 本発明例 |
| Al ₂ O ₃ | 1.7% | 良 | 本発明例 |
| Ti | 1.0% | 良 | 本発明例 |
| W | 1.0% | 良 | 本発明例 |

フロントページの続き

(72) 発明者 中島 武憲
 東京都江東区木場一丁目 5 番 1 号 株式会
 社フジクラ内

(72) 発明者 山岡 悟
 東京都江東区木場一丁目 5 番 1 号 株式会
 社フジクラ内